

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007960

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

---

(51)Int.Cl. C09D 5/44  
C09D163/00  
C09D175/04  
// B05D 7/14

---

(21)Application number : 10-192308

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1998

(72)Inventor : HIRATA YASUYUKI  
NOMOTO TAKESHI  
MORIMOTO TATSUMI  
YAEGASHI HIDEAKI

---

(54) IMPROVEMENT OF EXPOSURE CORROSION RESISTANCE OF LEAD- FREE CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for improving the exposure corrosion resistance of a lead-free cationic electrodeposition coating film, which process comprises using a composition capable of forming a cured coating film having a specified thermal shrinkage stress, a specified glass transition point, and a specified impedance.

SOLUTION: This method comprises using a lead-free cationic electrodeposition composition capable of forming a cured coating film having a thermal shrinkage stress of 100-120 kg weight/cm<sup>2</sup> (40°C), a glass transition point of 70-90°C, and an impedance of 108 Ω.cm<sup>2</sup> or above. It is desirable that the lead-free cationic electrodeposition coating composition comprises a base resin, a curing agent, and a lead-free curing catalyst. The base resin is desirably an amine-epoxy resin adduct or an ε-caprolactone-modified amine/epoxy resin adduct. The curing agent is desirably the addition product of a polyisocyanate compound having at least three isocyanate groups in the molecule with an isocyanate-blocking agent. The lead-free catalyst is desirably a bismuth compound.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-06565

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 17.04.2003

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7960

(P2000-7960A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int. CL <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>7</sup> (参考)
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	A 4 D 0 7 5
163/00		163/00	4 J 0 3 8
175/04		175/04	
// B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	L

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-192308

(22) 出願日 平成10年6月24日 (1998.6.24)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 平田 靖之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 100080782

弁理士 小田島 平吉 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法

(57) 【要約】

【課題】 鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法を提供すること。

【解決手段】 鉛フリーカチオン電着塗料組成物として、塗膜の40℃における熱収縮応力が100～120 kg重/cm<sup>2</sup>の範囲内、塗膜Tgが70～90℃の範囲内及び塗膜インピーダンスが10<sup>8</sup> Ω・cm<sup>2</sup>以上である硬化塗膜を形成し得る電着塗料組成物を用いることを特徴とする鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法。

(2)

特開2000-7960

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛フリーカチオン電着塗料組成物として、塗膜の40℃における熱収縮応力が100～120 kg重/cm<sup>2</sup>の範囲内、塗膜ガラス転移点(Tg)が70～90℃の範囲内及び塗膜インピーダンスが10<sup>8</sup> Ω・cm<sup>2</sup>以上である硬化塗膜を形成し得る電着塗料組成物を用いることを特徴とする鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法。

【請求項2】 鉛フリーカチオン電着塗料組成物が基体樹脂、硬化剤及び鉛フリー硬化触媒を含んでなる請求項1記載の方法。

【請求項3】 基体樹脂がアミン付加エポキシ樹脂である請求項2記載の方法。

【請求項4】 基体樹脂がアミン付加ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂である請求項2記載の方法。

【請求項5】 硬化剤が1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物である請求項2～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 鉛フリー硬化触媒がビスマス化合物である請求項2～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 基体樹脂、硬化剤及び鉛フリー硬化触媒を含んでなり、そして塗膜の40℃における熱収縮応力が100～120 kg重/cm<sup>2</sup>の範囲内、塗膜ガラス転移点(Tg)が70～90℃の範囲内及び塗膜インピーダンスが10<sup>8</sup> Ω・cm<sup>2</sup>以上である硬化塗膜を形成し得る、塗膜の暴露耐食性が改善された鉛フリーカチオン電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】被塗物に鉛フリーカチオン電着塗料組成物を電着塗装する工程および該電着塗装塗膜を焼付けて硬化塗膜とする工程から成る鉛フリーカチオン電着塗膜形成方法は公知である(例えば、特開平5-65439号公報、特開平5-140487号公報参照)。しかしながら、上記の方法において従来から提案されている鉛フリーカチオン電着塗料組成物を用いた場合には、得られる硬化塗膜の暴露耐食性が十分でないという問題点がある。

【0003】本発明の目的は、鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、鉛フリーカチオン電着塗料組成物として、特定の物性を有する硬化塗膜を形成し得る鉛フリーカチオン電着塗料組成物を用い

2

ると、暴露耐食性に優れた鉛フリーカチオン電着塗膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】かくして、本発明によれば、鉛フリーカチオン電着塗料組成物として、塗膜の40℃における熱収縮応力が100～120 kg重/cm<sup>2</sup>の範囲内、塗膜Tgが70～90℃の範囲内及び塗膜インピーダンスが10<sup>8</sup> Ω・cm<sup>2</sup>以上である硬化塗膜を形成し得る電着塗料組成物を用いることを特徴とする鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を向上させる方法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0007】本発明は、自動車車体等の基材を電着塗装するための塗料として、公害対策上有害な鉛化合物を含まず、且つ下記の塗膜物性をもつ、すなわち、(a)塗膜の40℃における熱収縮応力が100～120 kg重/cm<sup>2</sup>、好ましくは100～110 kg重/cm<sup>2</sup>の範囲内にあり、(b)塗膜ガラス転移点(Tg)が70～90℃、殊に75～85℃の範囲内にあり、そして(c)塗膜インピーダンスが10<sup>8</sup> Ω・cm<sup>2</sup>以上、例えば10<sup>8</sup>～10<sup>9</sup> Ω・cm<sup>2</sup>の範囲内にある硬化塗膜を形成することができる鉛フリーカチオン電着塗料組成物を使用する点に特徴がある。これにより、形成される鉛フリーカチオン電着塗膜の暴露耐食性を格段に向上させることができる。

【0008】本発明において使用し得る鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、基本的には、カチオン形成性基体樹脂、硬化剤及び鉛フリー硬化触媒からなることができる(ただし、基体樹脂が内部(又は自己)架橋型である場合には、硬化剤は省略することができる)。

【0009】上記のカチオン形成性基体樹脂としては、例えば酸による中和処理によってカチオンを形成する1級、2級もしくは3級アミノ基のような塩基性基を含有する、エポキシ系、アクリル系、ポリブタジエン系、アルキド系、ポリエステル系等の塗料用樹脂を使用することができ、なかでも例えばアミン付加エポキシ樹脂及びアミン付加ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂に代表されるポリアミン樹脂が好ましい。

【0010】上記アミン付加エポキシ樹脂としては、例えば、(i)ポリエポキシド化合物と1級モノ-もしくはポリアミン、2級モノ-もしくはポリアミン又は1,2級混合ポリアミンとの付加物(例えば米国特許第3,984,299号明細書参照)；(ii)ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノ-もしくはポリアミンとの付加物(例えば米国特許第4,017,438号明細書参照)；(iii)ポリエポキシド化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物(例えば特開昭59-43013号公報参照)などが挙げられる。

(3)

特開2000-7960

3

【0011】ここでアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、一般に少なくとも200、好ましくは400～4,000、更に好ましくは800～2,000の範囲内の数平均分子量を有するものが適しており、特にポリフェノール化合物とエポクロヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。該ポリエポキシド化合物の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。

【0012】該ポリエポキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと一部反応させたものであってもよく、更にまた、ε-カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。ε-カプロラクトンをグラフト重合させたポリエポキシド化合物を使用することにより、アミン付加ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂が得られる。

【0013】上記基体樹脂は、外部架橋型及び内部(又は自己)架橋型のいずれのタイプのものであってもよく、外部架橋型の樹脂の場合に併用される硬化剤としては、例えば、(ブロック)ポリイソシアネート化合物やアミノ樹脂等の従来から既知の架橋剤であることができ、特にブロックポリイソシアネート化合物が好ましい。また、内部架橋型の樹脂としてはブロックポリイソシアネート基を導入したものが好適である。

【0014】外部架橋型の樹脂と共に使用しうるブロックポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物であることができる。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサゲン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族のポリイソシアネート化合物及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチ

4

ロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物が挙げられる。これらのうち、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0015】一方、前記イソシアネートブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してイソシアネート基を一時的にブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックイソシアネート化合物は高温において安定で且つ約100～約200℃に加熱した際にブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生しうるものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；n-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等が挙げられる。

【0016】ブロックイソシアネート基を基体樹脂分子中に有して自己架橋するタイプにおける基体樹脂中へのブロックイソシアネート基の導入は従来既知の方法を用いて行なうことができ、例えば、部分ブロックしたイソシアネート化合物中の遊離のイソシアネート基を基体樹脂中の活性水素含有部位に反応させることによって行なうことができる。

【0017】また、鉛フリー硬化触媒としては、例えば、ジオクチル錫ベンゾエートオキシ、ジブチル錫ベンゾエートオキシ、ジオクチル錫ベンゾエート、ジブチル錫ベンゾエート等の芳香族カルボン酸のアルキル錫エステル化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等の脂肪族ジカルボン酸のアルキル錫エステル化合物；水酸化ビスマス、三酸化ビスマス、硝酸ビスマス、乳酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマス、ケイ酸ビスマス等のビスマス化合物；二酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム等のジルコニウム化合物等を挙げることができ、なかでもビスマス化合物が好適である。

【0018】上記の鉛フリー硬化触媒の配合量は、基体樹脂及び/又は硬化剤の種類等に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、通常、塗料固形分に対し、金属換算で0.1～20重量%の範囲内が適当である。

【0019】鉛フリー硬化触媒の塗料組成物への導入は、例えば、粉末状のものは分散用樹脂でエマルジョン化して配合することにより行なうことができ、また、液状のものは基体樹脂エマルジョンの作成時に配合すること

(4)

特開2000-7960

5

により行なうことができる。上記分散用樹脂としては、前述の電着塗料用基体樹脂として列記のものを使用することができ、例えば、エポキシ系3級アミン型、アクリル系4級アンモニウム塩型、エポキシ系4級アンモニウム塩型の樹脂を挙げることができる。

【0020】粉末状鉛フリー硬化触媒の分散用樹脂によるエナメル化は、通常の電着塗料組成物への顔料類の配合と同様に行なうことができ、具体的には、例えば、粉末状鉛フリー化合物を分散用樹脂等とともにボールミルなどの分散混合機中で分散処理してペースト状に調製することができる。調製されたペーストは塗料用バインダー（ビヒクル）樹脂成分等に配合することができ、それによって粉末状鉛フリー化合物が十分分散され、防食能や触媒能の向上が期待できる。

【0021】鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、例えば、以上に述べた基体樹脂、硬化剤（これは基体樹脂が内部（又は自己）架橋型である場合には省略することができる）及び鉛フリー硬化触媒に、中和剤として希酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸を加え、水性媒体中で攪拌し、水溶性ないし水分散化することにより調製することができる。

【0022】本発明において用いる鉛フリーカチオン電着塗料組成物には、さらに必要に応じて、通常の塗料添加物、例えば、着色顔料、例えば、チタン白、カーボンブラック、ベンガラなど；体質顔料、例えば、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレー、シリカなど；防錆顔料、例えば、リンモリブデン酸アルミニウム、トリポリリン酸アルミニウム等；有機溶剤、顔料分散剤、塗面調整剤等を含ませることもできる。

【0023】かくして調製される鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、前記（a）～（c）の物性を有する硬化塗膜を形成するようなものでなければならない。鉛フリーカチオン電着塗料組成物から形成される硬化塗膜の物性は、該塗料組成物に使用する基体樹脂の種類及び／又は分子重、硬化剤の種類及び／又は量、鉛フリー硬化触媒の種類及び又は量などを調節することによってコントロールすることができ、当業者であれば、例えば小規模の実験を行なうことによって、前記（a）～（c）の物性をもつ硬化塗膜を形成し得る鉛フリーカチオン電着塗料組成物を容易に得ることができる。

【0024】上記のようにして得られる鉛フリーカチオン電着塗料組成物は、電着塗装によって所望の基材表面に塗装することができる。電着塗装は、一般には、固形分濃度が約5～40重量％となるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHを5.5～9.0の範囲内に調整した電着浴を、通常、浴温15～35℃に調整し、負荷電圧100～400Vの条件で行なうことができる。

【0025】上記の電着塗装によって形成し得る電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般には、硬化塗膜に基づいて10～40μmの範囲内が好ま

しい。また、塗膜の焼付け硬化温度は、一般に100～200℃の範囲内が適している。

【0026】なお、本明細書における塗膜の熱収縮応力値及び塗膜ガラス転移点（T<sub>g</sub>）は以下のような方法によって求めたものである。

【0027】①試験片の作成

カチオン電着塗料中に、0.3×150×70mmのブリキ板（JIS G3303 SPT E；日本テストパネル工業（株）社製）を浸漬し、それをカソードとして電圧150Vで3分間電着塗装を行なった後水洗し、電気熱乾燥器で170℃×30分焼付けを行ない、膜厚20μmの塗装ブリキ板を作成する。

②単価塗膜の作成

上記①によって得られた塗装ブリキ板の一片をカッターナイフで削り取ってブリキ面を出し、そこへ水銀を一滴たらし、ブリキ面をアマルガム状態にしたうえでピンセットで塗膜を剥離し、カッターナイフで5×30mmの大きさに切り取り、試験片を作成する。

【0028】③熱収縮応力の測定

株式会社レスカ製の熱収縮応力測定装置RS-20℃型に、その試験片を測定部分の長さが20mmになるように取り付け、熱収縮応力の測定を行なう。測定は、雰囲気温度105℃での応力測定値を0Kg重に調整し、35℃まで10℃毎に温度を下げ、温度毎の応力を記録計に記録する。

【0029】④熱収縮応力値および塗膜ガラス転移点（T<sub>g</sub>）の算出

記録計に示された応力値を温度に対してプロットし、35℃、45℃及び55℃の点に対して最小二乗法で求めた直線Aと105℃、95℃及び85℃の点に対して最小二乗法で求めた直線Bの交点を塗膜ガラス転移点（T<sub>g</sub>）とする。また、直線Aより、40℃での応力値を読み取り、熱収縮応力値とする。

【0030】また、本明細書における塗膜インピーダンスは以下のような方法によって求めたものである。

【0031】⑤試験片の作成

カチオン電着塗料中に、バルボンド#3020（日本パーカライジング社製）（リン酸亜鉛処理剤）で化成処理した0.8×150×70mmの冷延ダル銅板を浸漬し、それをカソードとして電圧250Vで3分間電着塗装を行なった後水洗し、電気熱乾燥器で170℃×30分焼付けを行ない、膜厚20μmの塗装銅板を作成する。その塗装銅板を下記⑥の5%食塩水に100時間浸漬した後、試験片の片側の塗膜の一部をカッターナイフで削り取って鉄板を露出させ、そこに導線をハンダ付けし、試験片を作成する。

【0032】⑥5%食塩水の作成

250×250×200mmの塩ビ製の容器に、純水9.500グラムに食塩（特級精製塩；日本塩草産業（株）製品）500グラムを入れ、食塩が完全に溶解す

(5)

特開2000-7960

7

るまで攪拌し、5%食塩水を作成する。

【0033】③塗膜インピーダンスの測定

上記①によって得られた試験片を前記②で作成した5%食塩水中に浸漬し、図1に示す通りの装置で測定を行なう。なお、測定は自然電位で行ない、ポテンシオスタットHA-501G（北斗電気社製）で電位を設定し、周波数応答分析器S-5720C（株式会社エヌエフ回路設計ブロック社製）と連動させて行なう。また、対極に30×40×0.5mmの白金板を用い、参照極として飽和カルメル電極を用い、印加電位10mV、周波数20KHz～10mHzの範囲で測定を行なう。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

【0035】製造例1：アミン付加ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂（1）の製造

攪拌機、温度計、窒素導入管および還流冷却器を取り付けたフラスコに、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応によって得られた数平均分子重370、エポキシ当量185のエポキシ樹脂518部を仕込み、ビスフェノールA57部及びジメチルベンジルアミン0.2部を加え、120℃でエポキシ当量が250となるまで反応させた。

【0036】についてε-カプロラクトン144.2部及びテトラブトキシチタン0.03部を加え、170℃に昇温し、この温度を保持しながら経時でサンプリングを行ない、赤外吸収スペクトル測定にて未反応ε-カプロラクトン量を追跡し、反応率が98%以上になった時点でビスフェノールA148部及びジメチルベンジルアミン0.4部をさらに加え、130℃でエポキシ当量が867となるまで反応させた。ついでメチルイソブチルケトン257.4部、ジエチルアミン25.6部、ジエタノールアミン68.3部を加え2時間反応後、メチルエチルケトン194部で希釈し、樹脂固形分68%、アミン価（樹脂固形分）58、カプロラクトン含有量15%のアミン付加カプロラクトン変性エポキシ樹脂（1）を得た。

【0037】製造例2：アミン付加ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂（2）の製造

製造例1で用いたのと同様のフラスコに、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応によって得られた数平均分子重370、エポキシ当量185のエポキシ樹脂1.036部を仕込み、ビスフェノールA159.6部及びジメチルベンジルアミン0.4部を加え、120℃でエポキシ当量が285となるまで反応させた。

【0038】についてε-カプロラクトン141部及びテトラブトキシチタン0.06部を加え、170℃に昇温し、この温度を保持しながら経時でサンプリングを行ない、赤外吸収スペクトル測定にて未反応ε-カプロラク

8

トン量を追跡し、反応率が98%以上になった時点でビスフェノールA250.8部及びジメチルベンジルアミン0.8部をさらに加え、130℃でエポキシ当量が794となるまで反応させた。ついでメチルイソブチルケトン560部、ジエチルアミン73部、ジエタノールアミン105部を加え2時間反応後、メチルエチルケトン195部で希釈し、樹脂固形分70%、アミン価（樹脂固形分）63、カプロラクトン含有量8%のアミン付加カプロラクトン変性エポキシ樹脂（2）を得た。

10 【0039】製造例3：2官能ブロックポリイソシアネート化合物（1）の製造

製造例1で用いたのと同様のフラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート250部をメチルイソブチルケトン90部中に溶解した後、50℃で2-エチルヘキシルアルコール260部を滴下し、残存イソシアネート基含有量が0.5%以下になるまで反応させ、固形分85%の硬化剤（1）を得た。

【0040】製造例4：3官能ブロックポリイソシアネート化合物（2）の製造

20 製造例3と同様にして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート750部をメチルイソブチルケトン156部中に溶解した後、50℃でトリメチロールプロパン135部を加え、100℃に昇温してイソシアネート当量が347になるまで反応させた後、50℃に冷却し、エチレングリコールモノヘキシルエーテル390部を滴下した。このものを100℃に昇温して、残存イソシアネート基含有量が0.5%以下になるまで反応させた後、メチルイソブチルケトン269部を加えて、固形分75%の硬化剤（1）を得た。

30 【0041】製造例5：顔料ペースト（1）の製造  
エポキシ系顔料分散樹脂5部、酸化チタン14部、精製クレー10部、カーボンブラック1部、脱イオン水38.7部および水酸化ビスマス3部をボールミルに加え、40時間分散処理し、顔料ペースト（1）を得た。

【0042】製造例6：顔料ペースト（2）の製造  
製造例5において水酸化ビスマス量を2部とした以外は製造例5と同様に行ない、顔料ペースト（2）を得た。

【0043】実施例1～3および比較例1～4

40 表1に示す基体樹脂（配合量は固形分）、硬化剤（配合量は固形分）、硬化触媒及び中和剤を配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水を強く攪拌しながら約15分間かけて滴下し、固形分35%のカチオン電着用クリヤーエマルジョンを得た。このクリヤーエマルジョン286部に顔料ペーストを攪拌しながら加え、脱イオン水で希釈して鉛フリーカチオン電着塗料を得た。

【0044】実施例1～3および比較例1～4で得た鉛フリーカチオン電着塗料中に、バルボンド#3020（日本パーカライジング社製）（リン酸亜鉛処理剤）で化成処理したり、8×150×70mmの冷延アルミニウム板を浸漬し、それをカソードとして電着塗装を行なった。

(5)

特開2000-7960

9

10

塗装条件は、電圧300Vで膜厚(乾燥膜厚に基づいて)約20ミクロンの電着塗膜を形成し、水洗した後、170℃で30分間焼付けて硬化塗膜を得た。

【0045】その電着塗装を施した塗装鋼板に、スプレー塗装方法で、中塗塗料ルーガベークKPM-60(関西ペイント(株)社製)を硬化膜厚で25μm塗装した後、電気熱風乾燥器で140℃×30分焼き付けを行なった。さらに、その中塗塗膜の上にスプレー塗装方法で、上塗塗料ルーガベークQM-1(関西ペイント(株)社製)を硬化膜厚で35μm塗装した後、電気熱風乾燥器で140℃×30分焼き付けを行ない、暴露試験板を作成した。

【0046】暴露試験

\*前記で得た暴露試験板に、素地に塗するように電着塗膜にナイフでクロスカットキズを入れ、これを沖縄県永良部で傾斜角22度で1年間暴露した後、ナイフ傷からの錆、フクレ幅によって評価した。

【0047】○：錆またはフクレの最大幅がカット部より8mm未満(片側)。

【0048】×：錆またはフクレの最大幅がカット部より8mm以上(片側)。

【0049】その結果を、カチオン電着塗膜の硬化塗膜物性を併せて表1に示す。

【0050】

【表1】

\*  
表 1

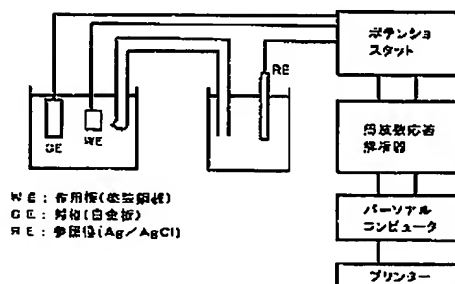
			実 施 例			比 較 例			
			1	2	3	1	2	3	4
配合 (%)	亜鉛粉量	(1)(製造例1) (2)(製造例2)	80	60	80		80		80
				20			80		80
	硬化剤	(1)(製造例3) (2)(製造例4)			10		20		10
			20	20	10		20		10
	硬化油	ジブチルセバチート	1.0	1.0	1.0	1.5	0.5	0.5	1.5
	中顔料	10%分散液	16	16	16	16	16	16	16
	脱イオン水		126	127	127	129	129	132	128
塗膜物性	塗料ペースト	(1)(製造例6) (2)(製造例6)	72	72	72	72		71	71
							71		71
	脱イオン水		300	300	300	301	288	286	297
暴露試験結果	熱収縮率(Kg/cm <sup>2</sup> )		105	118	100	125	94	96	102
	膨張T <sub>g</sub> (℃)		85	90	70	85	67	71	72
	膨張インピーダンス(Ω・cm <sup>2</sup> )		10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>
暴露試験結果			○	○	○	×	×	×	×

【図面の簡単な説明】

※ヤケラムである。

【図1】塗膜インピーダンスの測定のための装置のダイ※

【図1】





(7)

特開2000-7960

フロントページの続き

(72)発明者 野本 健  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内  
 (72)発明者 森本 辰巳  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内

(72)発明者 八重樫 英明  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内  
 Fターム(参考) 4D075 A009 CA33 D002 DC12 EA13  
 EB33 EB38 EB45 EB51 EB53  
 EC01 EC08 EC37  
 4J038 D0331 D0391 D0471 D0481  
 D0491 DG302 HA216 JA47  
 JC39 JC41 KA03 NA03 PA03  
 PB07 PC02